



# 形態制御金属ナノ粒子創生に向けた可視光照射クエン酸銀水溶液中の六角板銀ナノ粒子形成過程の解明

著者	橋口 和弘
内容記述	この博士論文は内容の要約のみの公開（または一部非公開）になっています
発行年	2018
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2017
報告番号	12102甲第8484号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00152364">http://hdl.handle.net/2241/00152364</a>

## 数理物質科学研究科 博士論文の要約

専攻名 物性・分子工学 専攻  
学籍番号 201530116  
学生氏名 橋口 和弘  
学位名 博士（工学）  
指導教員 谷本 久典

博士論文題目 形態制御金属ナノ粒子創生に向けた可視光照射クエン酸銀水溶液中の六角板銀ナノ粒子形成過程の解明

### 第1章 序章

金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による特徴的な光吸収を示すことから、色材を始めとして、太陽電池、光触媒、表面増強ラマン、生物学的診断等、多岐に渡る応用が期待されている。ここで、LSPRの特性は、金属種だけでなく、ナノ粒子形態に大きく依存する。球形だけでなく、形態を板状、ロッド、十面体、ワイヤー、キューブ、双錐等の非球形状とすることで、その大きさによって色の三原色が作製可能であり、多色設計にも優れている。また、一般的な無機顔料・有機顔料と異なり、形態を揃えることで、高彩度・高耐久性を両立することが可能であるといった利点もある。従って、広範な領域への応用展開のために、大きさと形状の揃った非球形銀ナノ粒子を安定的に合成する手法の確立とそのための形成機構解明が求められている。

簡便かつ作製効率に優れる液相法による非球形金属ナノ粒子合成では、照射電磁波のエネルギー、作製温度、キャッピング剤・金属塩・還元剤等の溶液濃度、pH等を緻密に制御することで形態やサイズの制御が行われている。すなわち、これら作製条件の検討によりナノ粒子の核生成・成長過程を制御していることになる。可視光照射を利用した合成法においては、照射光によってLSPR励起が生じるような形態の銀ナノ粒子が共鳴的に形成されるといった報告がある。[1-4]光照射による合成法は、2001年Mirkinグループ[5]による報告が端を発した。この報告では、予めUV光照射や還元剤等によって形成した球形ナノ粒子に、可視光照射をすることで板状銀ナノ粒子に形態変化している。この手法はseed-mediated photoconversion method (SMPC法)として知られている。Mirkinらの報告を契機に、SMPC法を用いた可視光照射による非球形銀ナノ粒子形成手法に着目した研究事例が数多く報告された。[1-4]

一方で、我々の研究室の先行研究[6]において、 $\text{NH}_3$ (132mM)添加したクエン酸銀水溶液(6.6mM)へLED素子による単色光照射を行うことによって、球形の種を必要とせずに銀イオン状態から六角板銀ナノ粒子が直接的に形成される現象が見出された。この手法は、予め球形の種を必要としないため、より簡便で有用といえる。

可視光照射クエン酸銀水溶液中で六角板銀ナノ粒子が形成されるには照射量にしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )が存在することが分かっている。そして、 $\Phi_{\text{thres}}$ 以上の照射量で厚さ $t \sim 8\text{nm}$ の六角板銀ナノ粒子が照射光エネルギー( $E_{\text{ir}} = 1.98 \sim 2.46\text{eV}$ )に依存した辺長( $D_{\text{hex}} = 20 \sim 50\text{nm}$ )で形成される。しかしながら、 $\Phi_{\text{thres}}$ 以前の段階における前駆状態の解明には至っておらず、照射光エネルギー、作製温度、溶液濃度等の作製条件が非球形銀ナノ粒子形成機構に及ぼす影響や形成された六角板の安定性に関しても詳細に調査されていなかった。

そこで、本研究では、光照射クエン酸銀水溶液中で形成される非球形銀ナノ粒子形成機構の全容解明、

及びその安定性の評価から多岐に渡る応用への可能性を見出すことを目的とした。

## 第2章 実験方法

### 2-1 銀ナノ粒子作製法

原料となるクエン酸銀は、硝酸銀(300mM)とクエン酸三ナトリウム二水和物(100mM)から合成した。合成したクエン酸銀は中性の水に難溶である。そこで、 $\text{NH}_3$  添加した超純水(>18 M $\Omega$ )に溶解させた。そして、各濃度条件で調整したクエン酸銀水溶液(22.2mL)を腰高シャーレ( $\phi$ 58mm)に溶液の高さが9mm となるように入れ、内側にアルミ箔を貼り外部から遮光した箱(12cm×13cm×9cm)の中で LED 素子を用いて光照射を行った。照射中心位置での発行強度は 2.36 mW/cm<sup>2</sup> と一定にした。なお照射光強度は光パワーメーターを用いて測定した。また、光照射中の液温を一定にするために、実験は恒温槽中で行い、実験操作は遮光した暗室中で行った。

### 2-2 試料評価法

銀ナノ粒子の形態や形成機構に関しては、紫外可視分光光度計、透過型電子顕微鏡により評価した。紫外可視分光光度計には、V-660iRm (日本分光社製)、UV-3100PC (島津製作所製)を用いた。透過型電子顕微鏡には、JEM-2010F (日本電子株式会社製)を用いた。X 線小角散乱測定は高エネルギー研究機構 (KEK) PF-BL15A2 で行った。

### 第3章 結果及び考察

#### 3-1 光還元クエン酸銀水溶液中で形成される六角板銀ナノ粒子に及ぼす照射光エネルギー( $E_{ir}$ )の影響

図1にTEM観察像から見積もった六角板形状の $E_{LSPR}$ 依存性を示す。ここで、 $E_{LSPR}$ は六角板銀ナノ粒子によるLSPR光吸収ピークエネルギー(図2(a)参照)、 $D_{hex}$ は六角板平均辺長、 $t_{hex}$ は平均厚さを示す。図1(a)から $E_{LSPR}$ に対して $D_{hex}$ はほぼ線形的な減少を示す。一方、 $t_{hex}$ の $E_{LSPR}$ 依存性では、 $D_{hex}$ が最大最小で2倍以上異なるにもかかわらず約8nmと一定である(図1(b))。このことは、厚さが約8nmと一定な六角板が、照射光エネルギー $E_{ir}$ によってその辺長が決まるようにサイズ選択的に形成されていることを示す。クエン酸を保護剤として用いたZhangら[7]の報告においても、同様に板状粒子の辺長が大きい程 $E_{LSPR}$ が小さくなること、クエン酸が{111}面を保護することで厚さ方向の成長が抑制され{111}面内方向への優先的な成長を促すことが言及されている。図2に $E_{ir}$ を照射量しきい値 $\Phi_{thres}$ を超えた状態で切り替えたときの吸光スペクトルの推移を示す。また、図2(b)は図1(a)のピーク位置の照射量依存性を示す。ここで、同一 $E_{ir}$ での光照射では、照射量とともに $E_{LSPR}$ は低エネルギー側へ徐々にシフトする( $D_{hex}$ の増大)傾向がある。図2(a)及び図2(b)よりgreen光( $E_{ir}=2.34$  eV)からcyan光( $E_{ir}=2.46$  eV)に切り替えた $\Phi = 64 \sim 68$  J/cm<sup>2</sup>において、低エネルギー側への $E_{LSPR}$ のシフトが一旦抑制される効果がみられた。これは $D_{hex}$ 増大の抑制を示唆する。一方でcyan光からgreen光に $E_{LED}$ を切り替えた場合、 $\Phi = 32 \sim 40$  J/cm<sup>2</sup>において $E_{hex}$ が段階的に低エネルギー側へ変化することみられた(図2(c))。これは $D_{hex}$ の不連続的な増大を示唆する。これら図2の結果は六角板銀ナノ粒子の面内方向への成長は $E_{ir}$ により制御されていることを示す。六角板形成初期では $E_{ir} \sim E_{LSPR}$ となることも踏まえると、LSPR励起によるエッジの部分への電場集中[8]で粒子成長が抑制され、六角板辺長 $D_{hex}$ が決まるような機構[9]の存在が考えられる。

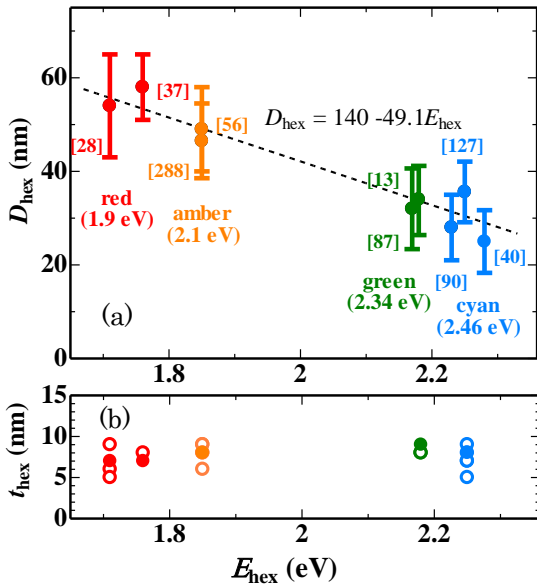


図1. TEM観察像より推定した六角板銀ナノ粒子の(a)平均辺長( $D_{hex}$ )及び(b)平均厚さ( $t_{hex}$ )のLSPR励起エネルギー( $E_{LSPR}$ )依存性。

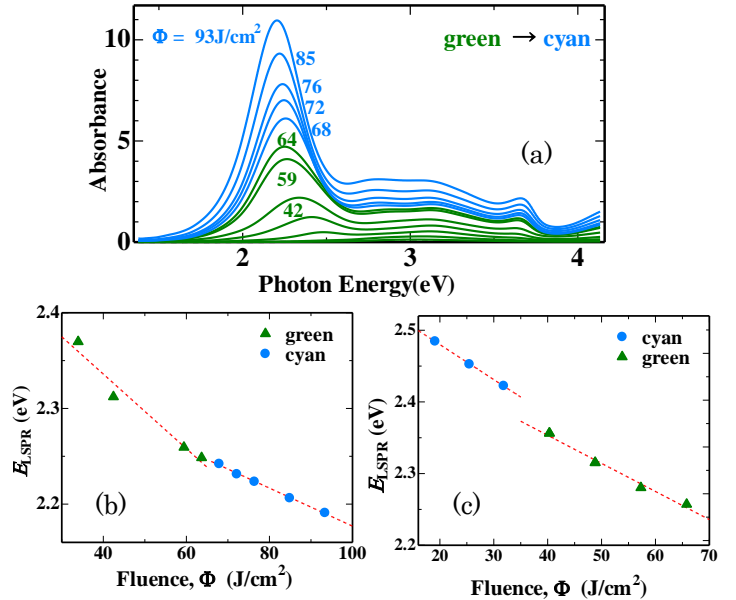


図2. 照射光( $E_{ir}$ )切り替え実験における $E_{LSPR}$ の照射量依存性。(a)  $\Phi = 64$  Jcm<sup>-2</sup>で2.34eVから2.36eVへ $E_{ir}$ を切り替えたときの紫外可視吸光スペクトル及び(b)  $E_{LSPR}$ ピーク位置の照射量変化(c)  $\Phi = 32$  Jcm<sup>-2</sup>で2.46eVから2.34eVへ $E_{ir}$ を切り替えたときの $E_{LSPR}$ ピーク位置の照射量変化。

### 3-2 光還元クエン酸銀水溶液中で形成される 6 角板銀ナノ粒子の前駆状態

第 1 章序章で述べたように 6 角板形成には光照射量 $\Phi$ にしきい値 ( $\Phi_{\text{thres}}$ ) が存在し、 $\Phi_{\text{thres}}$  未満では 6 角板の種となる前駆体の存在が示唆される。しかし、 $\Phi_{\text{thres}}$  未満では銀ナノ粒子由来の光吸収ピークは、ほとんど見られず、また電子顕微鏡 (TEM) 観察においても前駆体は見いだせていない。そこで本節では溶液中に含まれるナノ粒子の形態評価が可能な X 線小角散乱 (SAXS) 測定を行うことで、 $\Phi_{\text{thres}}$  以下での 6 角板銀ナノ粒子形成機構における前駆体の検出を試みた。

実験評価は、cyan 光(2.46eV)照射後のクエン酸銀水溶液に対する 散乱プロファイルを、未光照射の溶液に対する散乱をバックグラウンドとした差分散乱強度  $\Delta I$  として行った。紫外可視吸光スペクトルの吸光ピーク強度から推定された照射量しきい値は  $\Phi_{\text{thres}} = 13 \text{ J/cm}^2$  であった。解析ソフト *scatter* を用い円板を仮定してフィッティングを行ったところ、 $\Phi = 34 \text{ J/cm}^2 (> \Phi_{\text{thres}})$  では平均半径  $R = 27 \text{ nm}$ 、厚さ  $t = 8.9 \text{ nm}$  という値が得られた。これは、TEM 観察によって確認されている 6 角板銀ナノ粒子の辺長約 30 nm 及び厚さ約 8 nm と良い対応を示す。一方、 $\Phi = 13 \text{ J/cm}^2 (\sim \Phi_{\text{thres}})$  で円板を仮定すると、 $R = 22 \text{ nm}$ 、 $t = 4.0 \text{ nm}$  の結果となるが、十分にプロファイルを再現できてはいない。

各照射量において同様なフィッティング解析を行った結果に加え、Guinier 領域の傾きから算出された円板半径  $R$ 、また UV-vis 及び TEM 画像から推定される銀ナノ粒子形態から、いずれの結果も  $\Phi_{\text{thres}}$  未満では明確な形態を有した粒子を確認する事は出来なかった。

### 3-3 溶液濃度が光還元クエン酸銀水溶液中で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響

これまでの研究結果から、クエン酸銀(SC: 6.6mM)、NH<sub>3</sub>:132mM、濃度比 NH<sub>3</sub>/ SC =20 の溶液濃度条件、作製温度 36℃において、 $E_r$ に依存した  $D_{hex}$  の 6 角板銀ナノ粒子が単分散的に形成されることが分かっている。そこで、本節では各 SC 及び NH<sub>3</sub> の濃度条件における cyan(2.46eV)光照射クエン酸銀水溶液に対して UV-vis スペクトル及び TEM 像から銀ナノ粒子形成機構を調査した結果について述べる。

NH<sub>3</sub>/ SC =12~20 (Region I)ではクエン酸銀濃度を 1.65~6.6mM と変化させても UV-vis スペクトルの照射量( $\Phi$ )依存性はほぼ同様であり、同サイズの 6 角板が同様の形成率で形成されていることが分かった。このことから、銀イオンの絶対量に依存しない反応となっていることが考えられる。また、NH<sub>3</sub>/ SC =40, 60 (Region II)の NH<sub>3</sub> 過多条件では、6 角板の形成率が Region I に比べて約 1/2 以下となり、 $\Phi = 150\sim 200 \text{ J/cm}^2$  程度の高い照射量で 6 角板以外に板状粒子よりも熱力学的に安定といわれる 10 面体多重双晶粒子の形成が見られた。また、SC の可溶限界の濃度域 NH<sub>3</sub>/ SC = 8 (Region III)では、UV-vis スペクトルにおいて 6 角板銀ナノ粒子由来のピークよりも 3 eV 近傍のピークが優先的に出現し、TEM 像からは約 20nm 程度の多面体の凝集体が観察された。これらの結果は、SC と NH<sub>3</sub> の濃度比が最終生成物及び非球形銀ナノ粒子形成機構に大きな影響を与えていることを示す。

### 3-4 作製温度が光還元クエン酸銀水溶液中で形成される銀ナノ粒子形態に及ぼす影響

前項で述べたように、作製温度 36°Cにおいて  $\text{NH}_3/\text{SC} = 12\sim 20$  の濃度比では、ある照射量のしきい値( $\Phi_{\text{thres}}$ )以上で、厚さ $\sim 8\text{nm}$  の 6 角板銀ナノ粒子が単分散的に形成され、その  $D_{\text{hex}}$  は、 $E_{\text{ir}}$  によって 25~50nm の範囲で決まる。一方で、 $\text{NH}_3$  濃度過多の  $\text{NH}_3/\text{SC} = 40\sim 60$  の条件では、 $\text{Ag}^+$ の還元速度が低下し、6 角板以外に 10 面体(辺長 $\sim 50\text{nm}$ )も形成されることが確認された。本項では、 $\text{NH}_3/\text{SC} = 20$  の 6 角板銀ナノ粒子が形成される濃度条件において、作製温度を 6°Cとすることで、作製温度が銀ナノ粒子形成機構に及ぼす影響を精査した。

各条件で作製した cyan 光( $E_{\text{ir}}=2.46\text{eV}$ )照射クエン酸銀水溶液に対する UV-vis スペクトルの照射量依存性を検討した結果に関して後述する。 $\text{NH}_3/\text{SC} = 20$ 、作製温度 36°Cにおける結果では、 $\Phi$ 増加に伴い  $E_{\text{ir}}$  近傍から 6 角板銀ナノ粒子由来の吸光( $\text{Abs}_{\text{hex}}$ )が明瞭に観測される。一方で、 $\text{NH}_3/\text{SC} = 40$ 、作製温度 36°C、若しくは、 $\text{NH}_3/\text{SC} = 20$ 、作製温度 6°Cの条件では、どちらの場合にも $\Delta\text{Abs}_{\text{hex}}/\Delta\Phi$ が1/2以下となり、 $\Phi$ 増加に伴い  $\text{Abs}_{\text{hex}}$  が低エネルギー側へシフトし、高 $\Phi$ で  $E_{\text{ir}}$  近傍に新たなピークが出現した。このピークが出現する以前の低 $\Phi$ においてはTEM像から板状粒子が主に観察される。一方、このピークが出現した後のTEM像からは、板状粒子だけでなく辺長50nm 程度の 10 面体が観察された。従って、還元速度を小さくした場合には 6 角板銀ナノ粒子以外に 10 面体も形成されてくることが分かった。

### 3-5 光還元クエン酸銀水溶液中で形成される 6 角板銀ナノ粒子の安定性とその応用

形成された 6 角板銀ナノ粒子の多色性を利用する事で、顔料のみならず医療診断技術等への応用展開も期待される。しかしながら、応用のためには生理食塩水のような高濃度の陰イオンを含む溶液中でのナノ粒子の安定性が求められる。

原料物質の分離精製後に TEM 観察から、水分散媒中で高い安定性を保つことが可能であることが分かった。

NaCl 濃度 1.5mM では添加直後のスペクトルにはほぼ変化は現れなかったが、14mM ではピーク強度が減少し、添加直後から 2.5eV 近傍にピークがブルーシフトした。TEM 像から、添加前には辺長~30nm の 6 角板が確認されたが、1.5mM、14mM と NaCl 濃度が大きい程 6 角板の比率は減少し、角の取れた円板状粒子の比率が増大した。一方で、PVP を添加することで厚さ部分(100)面を保護すると、吸光強度の減少を軽減することが確認された。



## 第4章 結論

本論文により考察された光照射クエン酸銀水溶液中で形成される銀ナノ粒子形成過程に関して以下に論ずる。3-1 節から、 $\Phi_{\text{thres}}$  以上で  $E_{\text{ir}}$  に依存したサイズの 6 角板銀ナノ粒子の形成がなされるような機構が考察された。そして、3-4 節から 10 面体多重双晶粒子においても  $E_{\text{ir}}$  によるサイズ制御が可能であることが分かった。従って、我々の溶液系においては、6 角板及び 10 面体が  $\Phi_{\text{thres}}$  以上で  $E_{\text{ir}}$  によって LSPR 励起されるようなサイズになると粒子の成長が抑制されるような機構で、それぞれの辺長が決まっていることが示唆された。

また、6 角板形成における  $\Phi_{\text{thres}}$  未満の前駆状態に関しては、紫外可視吸光度測定及び TEM 観察像だけでなく SAXS 測定からも調査された(3-2 節)。いずれの結果においても  $\Phi_{\text{thres}}$  未満では明確な形態を有した粒子を確認する事は出来なかった

一方、10 面体の前駆状態に関しては、3-4 節から  $E_{\text{ir}}=2.34\text{eV}$  では形の整った 10 面体が形成されなかったことから、10 面体の元となると考えられる 4 面体や多重双晶を含む球状の成長核は  $E_{\text{ir}} > 2.34\text{eV}$  で形成されることが示唆された。これらの結果は、 $E_{\text{ir}}$  が成長核形態及び形成率に大きな影響を及ぼしていることを示す。

加えて、3-3 節より、 $\text{Ag}^+$  の絶対量ではなく、SC と  $\text{NH}_3$  の濃度比が最終生成物及び非球形銀ナノ粒子形成機構に大きな影響を及ぼすことが分かった。特に、 $\text{NH}_3/\text{SC} = 12\sim 20$  の領域では板状の核の平面成長が促進されることや、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  錯体と SC との複合体が銀ナノ粒子の核形成・成長過程を決定づけていることが示唆された。

応用に向けて 6 角板銀ナノ粒子の安定性を調査では、 $\text{Ag}^+$  や  $\text{NH}_3$ 、クエン酸等の反応物を除去した水分散媒中において、6 角板銀ナノ粒子は高い安定性を持つことが示唆された。

## 参考文献

- [1] Wang, H.; Cui, X.; Guan, W.; Zheng, H.; Wang, Z.; Wang, Q.; Xue, T.; Liu, C.; Singh, D. J.; Zheng, W., Kinetic Effects in the Photomediated Synthesis of Silver Nanodecahedra and Nanoprisms: Combined Effect of Wavelength and Temperature. *Nanoscale* **2014**, 6, 7295.
- [2] Stampekoskie K. G.; Scaiano J. C., Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. *J. AM. CHEM. SOC.* **2010**, 132, 1825-1827.
- [3] Zheng, X.; Zhao, D.; Guo, D.; Tang, B.; Xu, S.; Zhao, B.; Xu, W., Photochemical Formation of Silver Nanodecahedra: Structural Selection by the Excitation Wavelength. *Langmuir* **2009**, 25, 3802-3807.
- [4] Wang, H.; Zheng, X.; Chen, J.; Wang, D.; Wang, Q.; Xue, T.; Liu, C.; Jin, Z.; Cui, X.; Zheng, W., Transformation from Silver Nanoprisms to Nanodecahedra in a Temperature-Controlled Photomediated Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24268-24273.
- [5] Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C.A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science* **2001**, 294, 1901-1903.
- [6] Tanimoto, H.; Ohmura, S.; Maeda, Y. Size-Selective Formation of Hexagonal Silver Nanoprisms in Silver Citrate Solution by Monochromatic-Visible-Light Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15819–15825.
- [7] Zhang, Q.; Hu, Y.; Guo, S.; Goebel, J.; Yin, Y. Seeded Growth of Uniform Ag Nanoplates with High Aspect Ratio and Widely Tunable Surface Plasmon Bands. *Nano Lett.* **2010**, 10, 5037-5042.
- [8] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G.C., The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668-677.
- [9] Tanimoto, H.; **Hashiguchi, K.**; Ohmura, S. Growth Inhibition of Hexagonal Silver Nanoplates by Localized Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 19318–19325.
- [10] Djokić, S. Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes. *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2008**, 436458.